

**HYDROGEN PRODUCTION FROM ALCOHOL DISTILLERY
WASTEWATER USING AN ANAEROBIC SEQUENCING BATCH REACTOR
UNDER THERMOPHILIC CONDITION**

Aungsika Thungmanee

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2011

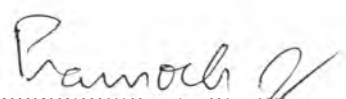
I 2824769


Thesis Title: Hydrogen Production from Alcohol Distillery Wastewater
Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor under
Thermophilic Condition
By: Aungsika Thungmanee
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Prof. Sumaeth Chavadej
Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong


Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

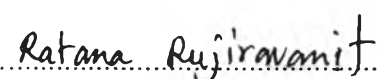

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

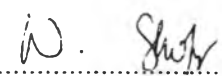
Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)


.....
(Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit)


.....
(Assoc. Prof. Wanwisa Skolpap)

ABSTRACT

5271004063: Petrochemical Technology Program

Aungsika Thungmanee: Hydrogen Production from Alcohol Distillery Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor under Thermophilic Condition

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Prof. Sumaeth Chavadej, and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong 74 pp.

Keywords: Hydrogen Production/ Alcohol Distillery Wastewater/ Anaerobic Sequencing Batch Reactor/ Thermophilic Condition

The production of hydrogen from wastewater by anaerobic fermentation is considered to be the most efficient and economical process. In this research, hydrogen production via dark fermentation from alcohol distillery wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) with a working volume of 4 L was investigated. The ASBR system was operated at different COD loading rates (30, 45, 60, and 75 kg/m³d) with a fixed feed COD of 40,000 mg/l under a thermophilic temperature of 55 °C, with a controlled pH at 5.5 and a cycle time of 6 cycles/day. The produced gas composition and the concentration of volatile fatty acids (VFA) in the effluents were analyzed by a gas chromatograph (GC) with a thermal conductivity detector (TCD) and a flame ionization detector (FID). The results showed that under the optimum condition for maximum hydrogen production of a COD loading rate of 45 kg/m³d and a hydraulic retention time of 21 h, the produced gas contained 19.72 % H₂, 73.87 % CO₂ and 6.41 % CH₄. A specific hydrogen production rate (SHPR) of 65.3 ml H₂/g MLVSS d and a hydrogen yield of 56.1 ml H₂/g COD removed were obtained.

บทคัดย่อ

อังกฤษกิตติมณี : การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการกลั่นแอลกอฮอล์โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องที่ปราศจากอากาศภายใต้สภาวะเทอร์โมฟิลิก (Hydrogen Production from Alcohol Distillery Wastewater Using an Anaerobic Sequencing Batch Reactor under Thermophilic Condition) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ปราโมช รั้งสรรค้วจิตร ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช และ ผศ.ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์ 74 หน้า

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเสียด้วยกระบวนการหมักภายใต้สภาวะที่ปราศจากอากาศเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูง อีกทั้งยังเป็นกระบวนการที่ประหยัดในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจนชีวภาพจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการกลั่นแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ใช้แสงโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องที่ปราศจากอากาศปริมาตร 4 ลิตร โดยถังปฏิกรณ์แบบกะต่อเนื่องนี้ถูกควบคุมที่ค่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่แตกต่างกันที่ 30 45 60 และ 75 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน โดยควบคุมค่าปริมาณสารอินทรีย์เริ่มต้นที่ 40,000 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยดำเนินการภายใต้อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดต่าง 5.5 และวัฏจักรเวลา 6 รอบต่อวัน จากการศึกษาพบว่า สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดคือที่อัตราการป้อนสารอินทรีย์ 45 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน และระยะเวลาที่สารอินทรีย์อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ 21 ชั่วโมง โดยก๊าซที่ผลิตได้ประกอบด้วย ก๊าซไฮโดรเจนร้อยละ 19.72 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 73.87 และก๊าซมีเทนร้อยละ 6.41 โดยมีอัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจำเพาะ 65.3 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน และผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน 56.1 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัด

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have not been successful without the assistance of the following individuals and organizations. First of all, I am thankful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand; and by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisors, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Prof. Sumaeth Chavadej, and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, for their support and advice throughout this research work. Special thanks go to Assoc. Prof. Wanwisa Skolpap and Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit for their valuable suggestions. Furthermore, I would like to take this opportunity to thank all of my PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, and encouragement. Also, I am greatly indebted to my parents and my family for their support, love, and understanding. Finally, I would like to thank Red Bull Distillery (1988) Co., Ltd. Part., Samuthsakorn, Thailand for providing alcohol distillery wastewater throughout this research work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	29
3.1 Materials and Equipment	29
3.2 Experimental Procedures	30
3.2.1 Feed Preparation	30
3.2.2 Bioreactor Design and Operation	30
3.2.3 Analytical Techniques	33
IV RESULTS AND DISCUSSION	39
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	53
5.1 Conclusions	53
5.2 Recommendations	53

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	54
APPENDICES	58
Appendix A Gas Chromatograph's Calibration Curves	58
Appendix B Preparation of 1 M NaOH Solution for pH Control System	63
Appendix C Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method	63
Appendix D Raw Data of Effect of COD loading rate	66
CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical organic loading rates for anaerobic suspended growth processes at 30°C	21
3.1	Operation conditions for the ASBR	32
3.2	Operation conditions for the ASBR system at 6 cycles per day	32
3.3	Conditions for investigating the effect of 6 cycles per day	33
4.1	Potassium toxicity level for hydrogen production	51

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Flow diagram of wastewater treatment processes	12
2.2	Schematic representation of anaerobic biological treatment	17
2.3	Anaerobic suspended growth processes: (a) complete-mix process, (b) anaerobic contact process, and (c) anaerobic sequencing batch reactor process	20
2.4	Schematic of the UASB process and some modifications: (a) original process, (b) UASB reactor with sedimentation tank and sludge recycle, and (c) UASB reactor with internal packing for fixed-film attached growth	23
2.5	Schematic views of alternative sludge blanket processes: (a) anaerobic baffled reactor (ABR) and (b) anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)	24
2.6	Upflow anaerobic attached growth treatment reactors: (a) anaerobic upflow packed-bed reactor, (b) anaerobic expanded-bed reactor, and (c) anaerobic fluidized-bed reactor	26
2.7	Downflow attached growth anaerobic treatment reactor	26
3.1	Schematic of the studied ASBR process	31
3.2	(a) glass-fiber filter disk (b) filtration apparatus	34
3.3	(a) COD reactor and (b) spectrophotometer	37
4.1	COD removal during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	40
4.2	Gas production rate during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	41

FIGURE		PAGE
4.3	Gas composition during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	42
4.4	MLVSS during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	43
4.5	Effluent TSS during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	44
4.6	Total VFA concentration during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	45
4.7	VFA and ethanol concentrations during the hydrogen production in the ASBR system the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	47
4.8	Hydrogen production rate during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	48
4.9	Specific hydrogen production rate (SHPR) during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	49
4.10	Hydrogen yield during the hydrogen production in the ASBR system at the thermophilic condition (55 °C) and pH 5.5	50